

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

19270 U.S. PTO  
10/763776



## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



61

Int. Cl.:

C 11 d, 1/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

23 e, 2

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2059 403

Aktenzeichen: P 20 59 403.0

Anmeldetag: 2. Dezember 1970

Offenlegungstag: 24. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

2. Dezember 1969

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

881614

54

Bezeichnung:

Oberflächenaktive Zusammensetzungen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Economics Laboratories Inc., St. Paul, Minn. (V. St. A.)

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;  
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.;  
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Rue, Larry, Monroe, Inver Grove Heights;  
Groth, Dale Walter, Bloomington; Leipnitz, Alan Willard, Burnsville;  
Brunelle, Thomas Eugene, West St. Paul;  
Crecelius, Samuel Brown, Mendota Heights, Minn. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2059403

2059403

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. As mann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.  
PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41  
TELEX 529979  
TELEGRAMME: ZUMPAT  
POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91139  
BANKKONTO:  
BANKHAUS H. AUFHÄUSER

8 MÜNCHEN 2.  
BRÄUHAUSSTRASSE 4/III

95/N

Case 115

ECONOMICS LABORATORY INC., St. Paul, Minnesota/USA  
=====

Oberflächenaktive Zusammensetzungen  
=====

Die vorliegende Erfindung betrifft neue oberflächenaktive Mittel, die beim Spülen von Geschirr und Eßgerätschaften verwendet werden, insbesondere in Geschirrspülmaschinen.

Spülmittel werden in weitem Maße in automatischen Geschirrspülvorrichtungen sowohl im Haushalt als auch in wirtschaftlichem Maßstab verwendet. Eine Spülhilfe sollte eine oberflächenaktive Wirkung zeigen und sollte zusätzlich dazu gute schaubildende, entschäumende und Überzugs- bzw. schichtbildende Eigenschaften aufweisen.

Die Schäumeigenschaften eines Spülmittels betreffen die Neigung des Spülmittels selbst, Schaum zu bilden, wenn es in einem Waschverfahren verwendet wird. Ein Spülmittel, das wenig Schaum bildet, ist eines, das nicht in einem derartigen Ausmaß schäumt, daß die Waschwirkung beeinträchtigt wird. Ein Spülmittel mit geringer Schäumwirkung, die durch den bekannten Ross-Miles-Schaum-Test bestimmt wird, ist ein Spülmittel, das einen Anfangsschaum von nicht mehr als 45 mm Höhe bildet.

109826/1772

Die entschäumenden Eigenschaften des oberflächenaktiven Mittels betreffen die Fähigkeit des oberflächenaktiven Mittels, das Schäumen zu regeln oder zu unterdrücken, das durch Materialien, die beim Waschen neben dem oberflächenaktiven Mittel selbst vorhanden sind, hervorgerufen wird. Eine Anzahl von Verschmutzungen, insbesondere Ei- und Milchverschmutzungen, können beim Waschverfahren ein übermäßiges Schäumen bis zu einem Punkt hervorrufen, bei dem ein deutlicher Verlust des Waschdrucks der Schmutzentfernung eintritt. Die entschäumenden Eigenschaften eines oberflächenaktiven Mittels können geeigneterweise unter Bedingungen bestimmt werden, die die praktische Verwendung simulieren. Somit wird ein Entschäumungstest durchgeführt, indem man eine handelsübliche Geschirrspülmaschine mit einer Wasserkapazität von 10 l und einem sich drehenden Wascharm verwendet. Die Umdrehungen des Waschars pro Minute stellen eine Funktion des Waschdrucks dar, und je höher die Anzahl der Umdrehungen je Minute sind, desto höher ist der Waschdruck. Die Geschirrspülmaschine wird mit 10 l Wasser mit einer Temperatur von  $65,6^{\circ}\text{C}$  ( $150^{\circ}\text{F}$ ) gefüllt, und man läßt die Maschine 1 Minute laufen, so daß die Maschine eine gleichmäßige Temperatur erreichen kann. Dann werden die Umdrehungen des Waschars pro Minute gemessen, um den Waschdruck mit Wasser allein zu bestimmen. Eine Standardverschmutzung (Proceedings of the 43rd Mid-year Meeting of the Chemical Specialties Manufacturers Association, Seite 165) werden in derartigen Mengen zugegeben, daß eine Konzentration von 0,04 Gewichts-% erreicht wird, und die Maschine wird 2 Minuten in Betrieb gehalten. Dann werden wieder die Umdrehungen des Waschars pro Minute gemessen, um den Waschdruck in Anwesenheit der Verschmutzung zu bestimmen. Dann werden 1,5 ccm einer Lösung des oberflächenaktiven Mittels zu der Maschine zugegeben, und die Maschine wird 30 Sekunden betrieben. Dann werden wiederum die Umdrehungen des Waschars pro Minute gemessen, um die Wirksamkeit des oberflächenaktiven Mittels in Bezug auf die Wiederherstellung des Waschdrucks, der durch die Umdrehungen des Waschars angezeigt wird, zu bestimmen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden oberflächenaktive Zusammensetzungen geschaffen, die gute schäumende, entschäumende und überzugsbildende Eigenschaften aufweisen und die besonders als Spülzusätze für Geschirrspülmaschinen geeignet sind.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine oberflächenaktive Zusammensetzung geschaffen, die als Spülzusatz in Geschirrspülmaschinen verwendet wird, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Mischung aus

- a) einem Kondensationsprodukt von 10 bis 30 Mol Äthylenoxyd mit einer Tallöldestillatfraktion mit einem Säurewert von nicht mehr als 170 und
- b) einem Kondensationsprodukt von 20 bis 40 Mol Äthylenoxyd und 20 bis 40 Mol Propylenoxyd mit einer Tallöldestillatfraktion mit einem Säurewert von nicht mehr als 170

umfaßt, wobei die Oxyäthylen- und Oxypropylengruppen alternierend in der Molekülkette des zuletzt erwähnten Kondensationsprodukts vorhanden sind.

Es zeigte sich, daß die Verwendung der oben beschriebenen Mischung von Kondensaten zu oberflächenaktiven Zusammensetzungen führt, die nicht nur gute Schäumeigenschaften, sondern auch gute entschäumende und überzugsbildende bzw. schichtbildende Eigenschaften aufweisen, wobei die Komponente b) der Mischung im allgemeinen dazu dient, die Entschäumungs- und überzugsbildenden Eigenschaften der Zusammensetzung zu steigern.

Die erfindungsgemäßen oberflächenaktiven Zusammensetzungen können so, wie sie sind, als Spülhilfen verwendet werden und können einfach, wenn erforderlich, in dem Spülwasser gelöst werden. Gewünschtenfalls können sie zusammen mit einem oder mehreren Spülwassermitteln, z.B. bakteriziden Mitteln oder anderen oberflächenaktiven Mitteln, verwendet werden.

109826/1772

Die Kondensation des Äthylenoxyds mit dem Tallöldestillat zur Herstellung der Komponente a) der erfindungsgemäßen Spülzusätze wird vorzugsweise in Anwesenheit eines alkalischen Katalysators, wie einem Alkalimetallhydroxyd (beispielsweise Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd), einem Alkalimetallalkoholat (z.B. Natriummethylat) oder metallischem Natrium, vorteilhafterweise bei Drucken im Bereich von etwa 0,70 bis 4,22 atü (10 bis 60 psig) und bei Temperaturen von 130 bis 250°C, vorzugsweise 170 bis 200°C durchgeführt. Die bei der Herstellung der Komponente a) verwendete Menge an Äthylenoxyd ist von besonderer Wichtigkeit.

Wenn weniger als 10 Mol Äthylenoxyd mit den Tallöldestillatfraktionen umgesetzt werden, ist das Produkt im allgemeinen in Wasser lediglich schwach löslich, wogegen das Produkt, wenn wesentlich mehr als 30 Mol Äthylenoxyd umgesetzt werden, oft unerwünschte Schäumneigungen zeigt. Die Herstellung der Komponente a), die im folgenden als Tallöl-Kopfäthoxylat bezeichnet wird, wird in den folgenden Herstellungsverfahren 1 bis 12 beschrieben. Diese Produkte sind im allgemeinen bei Raumtemperaturen pastenförmige wachsartige Materialien von bräunlicher Farbe.

Das in der Komponente b) verwendete Kondensat kann durch die folgende Formel beschrieben werden:



worin Y den Alkylrest der in den Tallöldestillatfraktionen enthaltenen Säuren bedeutet, und m + x stellen ganze Zahlen dar, die sich von 20 bis 40 erstrecken, und n + y bedeuten ganze Zahlen, die im Bereich von 20 bis 40 liegen.

Zur Herstellung der Komponente b) der Mischung können Äthylenoxyd und Propylenoxyd nacheinander (gleichgültig, welche Reihenfolge) mit der Tallöldestillatfraktion im Verlauf von mehreren Stunden in Anwesenheit eines alkalischen Katalysators,

wie oben bei der Herstellung der Komponente a) beschrieben, kondensiert werden, z.B. unter Drucken im Bereich von etwa 0,70 bis 4,22 atü (10 bis 60 psig) und bei Temperaturen von etwa 130 bis 250°C, vorzugsweise 140 bis 170°C. Die Herstellung der Komponente b), die im folgenden als Tallöl-Kopf-äthoxylat und -propoxylat bezeichnet wird, wird in den weiter unten beschriebenen Herstellungsverfahren 13 bis 17 beschrieben. Diese Produkte stellen im allgemeinen bei Raumtemperaturen pastenartige bräunliche Materialien dar.

Das Verhältnis der Komponente a) zu Komponente b) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt vorteilhafterweise im Bereich von 1:1 bis 10:1. Die erfindungsgemäßen oberflächenaktiven Zusammensetzungen werden vorzugsweise in wäßrigen Lösungen in Konzentrationen von 2 bis 500 ppm verwendet.

Die bei der Herstellung der Komponenten a) und b) der erfindungsgemäßen Mischungen verwendeten Tallöldestillatfraktionen sind geeigneterweise diejenige Fraktion, die als Tallöl-Kopffraktion bekannt ist. Bekanntlich ist Tallöl ein Nebenprodukt der Holzstoffindustrie und wird üblicherweise aus der feinen Holz-"Ablauge" (schwarze Lauge) des Sulfat- oder Kraftpapier-Verfahrens gewonnen. Das rohe Tallöl enthält im allgemeinen etwa 35 bis 40 % Harzsäuren, etwa 50 bis 60 % Fettsäuren (hauptsächlich Olein- und Linoleinsäuren) und etwa 5 bis 10 % unverseifbares Material (Ester mit hohem Molekulargewicht). Durch Destillationsverfahren können raffinierte Tallölsäuren erhalten werden, die zu 90 % oder mehr als Oleinsäure und Linoleinsäure bestehen. Raffinierte Tallölsäuren haben in Abhängigkeit von dem Raffinierungsgrad Säurewerte von oberhalb 170. Wie dem Fachmann bekannt ist, stellen Tallöl-Kopffractionen eine durch Destillation erhaltene Fraktion dar, die geringe Mengen Harzsäuren zusammen mit Fettsäuren und unverseifbarem Material enthalten. Die Tallöl-Kopffractionen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Säurewert von nicht wesentlich mehr als 170 aufweisen, im allgemeinen einen Wert von etwa 100 bis etwa 170, so daß der Säurewert dazu dient, die Tallöl-Kopffractionen



zu charakterisieren. Eine typische Analyse für Tallöl-Kopffractionen ist die folgende:

Säurewert	100 - 170
Verseifungswert	105 - 175
Zusammensetzung	
Harzsäuren, %	0,1 - 1,0
unverseifbares Material, %	16 - 50
Fettsäuren (hauptsächlich $C_{14}$ - $C_{18}$ ), %	50 - 84
spezifisches Gewicht 25°/25°C	0,911 - 0,920

Die folgenden Herstellungen, die die Herstellung der Komponenten a) und b) der erfindungsgemäßen Spülzusätze beschreiben, sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern.

#### Herstellung 1

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 167,8 g (0,5 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 167, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 1,0 g zerstoßenes Kaliumhydroxyd. Dann wurde Stickstoffgas durch das System gespült, das Rühren begonnen und Wärme zugeführt. Als die Temperatur 110°C erreicht hatte, wurde die Reaktionsmischung wiederum mit Stickstoffgas gespült, indem man den Druck auf 1,41 atü (20 psig) erhöhte und dann wieder auf 0 atü brachte und das Verfahren dreimal wiederholte, wobei man einen Restdruck von 0,70 atü (10 psig) nach dem dritten Druckablaß beibehielt. Nach dem Schließen des Reaktors gab man 220,3 g (5,0 Mol) Äthylenoxyd langsam im Verlauf von etwa 4 Stunden hinzu. Während dieser Zeit erhöhte sich die Temperatur auf Grund der Reaktionswärme von anfangs 115°C auf eine Endtemperatur von 207°C. Die Reaktionsmischung wurde weitere 30 Minuten bei einem Restdruck von 2,81 atü (40 psig) belassen, um die Reaktion zu vollenden, und wurde dann auf 95°C abgekühlt und das Produkt aus dem Reaktor entnommen.

### Herstellung 2

In ein Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl gab man 167,8 g (0,5 Mol) Tallöl-Kopfffraktionen mit einem Säurewert von 167, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 2,0 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Dann wurde Stickstoffgas durch das System gespült, das Rühren begonnen und Wärme zugeführt. Als die Temperatur 110°C erreicht hatte, wurde die Reaktionsmischung wiederum mit Stickstoffgas gespült, wobei man einen Restdruck von 0,70 atü (10 psig) beibehielt. Nachdem die Temperatur 135°C erreicht hatte, gab man 330,0 g (7,5 Mol) Äthylenoxyd langsam im Verlauf von 2 Stunden und 11 Minuten hinzu. Während dieser Zeit stieg die Temperatur von 135°C auf eine Maximaltemperatur von 205°C, wodurch ein Kühlen erforderlich wurde. Das Produkt wurde abgekühlt und aus dem Reaktor entnommen.

### Herstellung 3

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 167,8 g (0,5 Mol) Tallöl-Kopfffraktionen mit einem Säurewert von 167 und 2,0 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Dann wurde Wärme zugeführt, um die Tallöl-Kopfffraktionen zu schmelzen, und nachdem das Material flüssig geworden war, wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und das System mit Stickstoffgas gespült. Dann wurde mit dem Rühren begonnen und das Erhitzen fortgesetzt. Nachdem die Temperatur 110°C erreicht hatte, wurde das Reaktionssystem wiederum mit Stickstoffgas gespült, wobei man einen Restdruck von 0,70 atü (10 psig) einstellte. Nachdem die Temperatur 151°C erreicht hatte, gab man langsam im Verlauf von 1 Stunde und 48 Minuten 440,3 g (10 Mol) Äthylenoxyd hinzu. Während dieser Zeit steigerte die Reaktionswärme die Temperatur von 151°C auf 202°C. Das Produkt wurde abgekühlt und aus dem Reaktor entnommen.

109826/1772

#### Herstellung 4

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 167,8 g (0,5 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 167, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 2,0 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Dann wurde Stickstoffgas durch das System gespült, das Rühren begonnen und Wärme zugeführt. Nachdem die Temperatur 103°C erreicht hatte, wurde die Reaktionsmischung wiederum mit Stickstoffgas gespült, wobei ein Restdruck auf Grund des Stickstoffs von 0,70 atü (10 psig) sich einstellte. Nachdem die Temperatur 140°C erreicht hatte, wurden langsam im Verlauf von 1 Stunde und 23 Minuten 550 g (12,5 Mol) Äthylenoxyd in das Reaktionssystem eingegeben. Während dieser Zeit steigerte die Reaktionswärme die Temperatur von 140°C auf eine Maximaltemperatur von 207°C. Das Produkt wurde abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

#### Herstellung 5

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 167,8 g (0,5 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 167, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 2,0 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Stickstoffgas wurde durch das System geleitet, das Rühren wurde begonnen und Wärme zugeführt. Nachdem die Temperatur 107°C erreicht hatte, wurde das System wiederum mit Stickstoffgas gespült, wobei sich ein Restdruck von 0,70 atü (10 psig) einstellte. Nachdem die Temperatur 122°C erreicht hatte, gab man langsam im Verlauf von 2 Stunden und 4 Minuten 660,0 g (15,0 Mol) Äthylenoxyd hinzu. Während dieser Zeit steigerte sich die Temperatur auf Grund der Reaktionswärme von 122°C auf eine Maximaltemperatur von 210°C. Das Produkt wurde abgekühlt und aus dem Reaktor entnommen.

#### Herstellung 6

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 224 g (0,5 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 167, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 2,0 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Stickstoffgas wurde durch das Reak-

tionsgefäß geleitet, das Rühren begonnen und Wärme zugeführt. Bei einer Temperatur von  $107^{\circ}\text{C}$  wurde das Reaktionssystem wiederum mit Stickstoffgas gespült, wobei sich ein Restdruck von 0,56 atü (8 psig) einstellte. Nachdem die Temperatur  $156^{\circ}\text{C}$  erreicht hatte, wurden langsam im Verlauf von 1 Stunde und 16 Minuten 440 g (10,0 Mol) Äthylenoxyd hinzugegeben. Während dieser Zeit stieg die Temperatur auf Grund der Reaktionswärme von  $156^{\circ}\text{C}$  bis zu einer Endtemperatur von  $205^{\circ}\text{C}$ . Das Produkt wurde abgekühlt und aus dem Reaktor entnommen.

#### Herstellung 7

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 224 g (0,5 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 167, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 2,0 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Der Reaktor wurde mit Stickstoffgas gespült, das Rühren begonnen und Wärme zugeführt. Nachdem die Temperatur  $103^{\circ}\text{C}$  erreicht hatte, wurde das System wiederum mit Stickstoffgas gespült, wobei sich ein Restdruck von 0,70 atü (10 psig) einstellte. Nachdem die Temperatur  $130^{\circ}\text{C}$  erreicht hatte, wurden langsam im Verlauf von 2 Stunden 660 g (15 Mol) Äthylenoxyd zugegeben. Während dieser Zeit stieg die Temperatur auf Grund der Reaktionswärme von  $130^{\circ}\text{C}$  auf eine Maximaltemperatur von  $215^{\circ}\text{C}$ . Das Produkt wurde abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

#### Herstellung 8

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 871,8 g (2,408 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 154,8, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 8,72 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoffgas gespült, das Rühren wurde begonnen und Hitze zugeführt. Nachdem eine Temperatur von  $120^{\circ}\text{C}$  erreicht worden war, wurde das Reaktionssystem dreimal mit Stickstoffgas gespült und bei der letzten Spülung auf 0 atü gebracht. Nachdem eine Temperatur von  $146^{\circ}\text{C}$  erreicht worden war, wurden langsam im Verlauf von 1 Stunde und 13 Minuten 2119,5 g (48,17 Mol)

109826/1772

Äthylenoxyd hinzugegeben. Während dieser Zeit stieg die Temperatur wegen der Reaktionswärme von  $146^{\circ}\text{C}$  auf eine Maximaltemperatur von  $210^{\circ}\text{C}$ , wobei ein zeitweiliges Kühlen erforderlich war, um die Temperatur während der meisten Zeit auf etwa  $190^{\circ}\text{C}$  zu halten. Die Reaktion wurde 20 Minuten nach Beendigung der Äthylenoxyd-Zugabe fortgeführt. Der Reaktor wurde dann abgekühlt und das Produkt entnommen.

#### Herstellung 9

In ein Druckgefäß aus rostfreiem Stahl gab man 208,9 g ( $0,644 \text{ Mol}$ ) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 172,9, die durch Erhitzen verflüssigt worden waren, und 2,0 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoff gespült, das Rühren wurde begonnen und Hitze zugeführt. Nachdem eine Temperatur von  $110^{\circ}\text{C}$  erreicht worden war, wurde das Reaktionsgefäß wiederum mit Stickstoffgas gespült. Nachdem eine Temperatur von  $155^{\circ}\text{C}$  erreicht worden war, gab man langsam im Verlauf von 2 Stunden 566 g ( $12,86 \text{ Mol}$ ) Äthylenoxyd hinzu. Im Verlaufe dieser Zeit stieg die Temperatur auf Grund der Reaktionswärme von  $155^{\circ}\text{C}$  auf  $200^{\circ}\text{C}$ . Das Rühren wurde 50 Minuten fortgesetzt, dann wurde der Reaktor abgekühlt und das Produkt entnommen.

#### Herstellung 10

In ein Druckgefäß aus rostfreiem Stahl gab man 1249 g ( $3,45 \text{ Mol}$ ) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 153,7 und 12,5 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgefäß wurde dann mit Stickstoffgas gespült, das Rühren wurde begonnen und Hitze zugeführt. Als die Temperatur  $110^{\circ}\text{C}$  erreicht hatte, wurde der Reaktor dreimal mit Stickstoffgas gespült. Nachdem eine Temperatur von  $130^{\circ}\text{C}$  erreicht worden war, wurden langsam im Verlauf von 4 Stunden und 5 Minuten 3390 g ( $69,0 \text{ Mol}$ ) Äthylenoxyd hinzugegeben. Danach wurde das Reaktionsgefäß abgekühlt und das Produkt entnommen.

### Herstellung 11

In ein Druckgefäß aus rostfreiem Stahl gab man 871,8 g (2,44 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 157,1 und 8,72 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoffgas gespült, und Hitze wurde zugeführt und das Rühren begonnen. Nachdem die Temperatur 110°C erreicht hatte, wurde das System dreimal mit Stickstoffgas durch Druckerhöhung auf 2,81 atü (40 psig) und Druckablassen gespült. Bei einer Temperatur von 155°C wurde die Zugabe von 2119,5 g (48,17 Mol) Äthylenoxyd begonnen. Das Äthylenoxyd wurde im Verlauf von 1 Stunde und 47 Minuten zugegeben. Die Temperatur erreichte ein Maximum von 215°C und lag hauptsächlich im Bereich von 185 bis 190°C. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion weitergeführt, bis das gesamte Äthylenoxyd umgesetzt worden war, und dann wurde das Produkt abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

### Herstellung 12

In ein Druckreaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl gab man 371 g (1,0 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 150,9 und 3,71 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Der Reaktor wurde mit Stickstoffgas gespült, Wärme wurde zugeführt und das Rühren begonnen. Bei einer Temperatur von 115°C wurde das Reaktorsystem dreimal mit Stickstoffgas durch Erhöhen des Drucks auf 2,81 atü (40 psig) und Druckablassen gespült. Nachdem die Temperatur 153°C erreicht hatte, wurde die Zugabe von 880,0 g (20 Mol) Äthylenoxyd begonnen. Das Äthylenoxyd wurde im Verlauf von 1 Stunde und 5 Minuten bei einer Temperatur von etwa 180 bis 190°C zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktion fortgesetzt, bis alles Äthylenoxyd umgesetzt war, und das Produkt wurde dann abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

Wie oben angegeben, versteht man unter einem oberflächenaktiven Mittel mit geringem Schäumvermögen ein Mitt 1, das einen Anfangsschaum mit einer Höhe von nicht mehr als 45 mm, bestimmt nach dem Ross-Miles-Schaum-Test, liefert. Obwohl die Komponente a)-Produkte gemäß der vorliegenden Erfindung die

109826/1772

obigen Erfordernisse erfüllen, wie sich aus der folgenden Tabelle I ergibt, erzielt man wesentlich verbesserte Ergebnisse durch Verwendung der Komponente b) zusammen mit der Komponente a), so daß man eine Formulierung herstellen kann mit außergewöhnlichen Spülzusatz-Eigenschaften einschließlich der gewünschten Eigenschaften der geringen Schaumbildung.

Typische chemische und physikalische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien d r

Komponente a)

Tabelle I

Oberflächen- aktives Mit- tel (Produkt von)	KOH Gew.-% der Säure	Mol Äthy- len- oxyd	Trübungspunkt °C	Oberflächenspannung 0,1 % Lösung in de- stilliertem Wasser (Dyn/cm)	Ross-Miles Schaumhöhe in mm am An- fang	nach 5 Min.
Herstellung 1	0,6	10	schwach löslich	-	-	-
" 2	1,9	15	90 1)	40,3	30	27
" 3	1,9	20	90 1)	42,5	38	34
" 4	1,9	25	90 1)	42,5	38	34
" 5	1,9	30	90 1)	43,6	40	32
" 6	0,9	20	90 1)	40,7	35	32
" 7	0,9	30	90 1)	42,4	44	39
" 8	1,0	20	48,0 <sup>2)</sup>	42,2	45	40
" 9	1,0	20		43,0	40	35
" 10	1,0	20	43,5 <sup>2)</sup>	42,6	45	40
" 11	1,0	20	47,0 <sup>2)</sup>	42,9	43	38
" 12	1,0	20	45,3 <sup>2)</sup>	42,5	43	38

1) 1 % Lösung in destilliertem Wasser

2) 1 % Lösung in 10%-iger NaCl-Lösung

109826/1772



### Herstellung 13

In ein Druckreaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl mit einem Inhalt von 2 l gab man 168,3 g (0,457 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 152,5 und 1,68 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoffgas gespült, das Rühren wurde begonnen, und Wärme wurde mit Hilfe eines elektrischen Mantels zugeführt. Nachdem die Temperatur 156°C erreicht hatte, wurde der Reaktor dreimal mit Stickstoffgas gespült. Nachdem die Temperatur 163°C erreicht hatte, wurde mit der Zugabe von 402,4 g (9,146 Mol) Äthylenoxyd begonnen. Die Zugabe von Äthylenoxyd erforderte 3 Stunden und 40 Minuten bei einer Temperatur von etwa 175 bis 185°C. Die Reaktion wurde 6 Minuten fortgeführt, und dann wurde mit der Zugabe von 531,4 g (9,146 Mol) Propylenoxyd begonnen. Die Zugabe von Propylenoxyd erforderte 2 Stunden und 30 Minuten bei einer Temperatur von etwa 177 bis 185°C. Nachdem die Reaktion des Propylenoxyds vollständig abgelaufen war, wurde das Produkt abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

### Herstellung 14

In ein Druckreaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl mit einem Inhalt von 2 l gab man 168,2 g (0,457 Mol) Tallöl-Kopffractionen mit einem Säurewert von 152,5 und 1,68 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoffgas gespült, das Rühren begonnen und Wärme zugeführt. Bei einer Temperatur von 115°C wurde das Reaktionsgefäß dreimal mit Stickstoffgas gespült. Nachdem die Temperatur 150°C erreicht hatte, wurde mit der Zugabe von 402,3 g (9,142 Mol) Äthylenoxyd begonnen. Die Zugabe von Äthylenoxyd war nach 52 Minuten bei einer Temperatur von 165 bis 188°C beendet. Die Reaktion wurde dann 8 Minuten fortgeführt, und dann wurde mit der Zugabe von 531,2 g (9,142 Mol) Propylenoxyd begonnen. Die Propylenoxyd-Zugabe war nach 1 Stunde und 38 Minuten bei 178 bis 185°C beendet. Nach vollständiger Reaktion des Propylenoxyds wurde das Produkt abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

### Herstellung 15

In einen 2 l-Druckreaktor aus rostfreiem Stahl gab man 350,30 g des Reaktionsproduktes der Herstellung 12 und 0,88 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Der Reaktor wurde mit Stickstoffgas gespült, das Rühren begonnen und Hitze mit Hilfe eines elektrischen Mantels zugeführt. Bei einer Temperatur von 120°C wurde der Reaktor dreimal mit Stickstoff gespült, indem man den Druck auf 2,81 atü (40 psig) erhöhte und dann den Druck wieder abließ. Als die Temperatur 150°C erreicht hatte, wurde die Zugabe von 325,40 g Propylenoxyd begonnen. Die Zugabe erforderte 53 Minuten bei einer Temperatur von 148 bis 165°C und einem Druckbereich von 1,12 bis 3,52 atü (16 bis 50 psig). Die Reaktion wurde 5 Minuten fortgesetzt, und dann wurde mit der Zugabe von 246,40 g Äthylenoxyd begonnen. Die Zugabe des Äthylenoxyds erforderte 15 Minuten, wobei die Temperatur im Bereich von 137 bis 160°C und der Druck im Bereich von 2,53 bis 3,09 atü (36 bis 44 psig) lag. Nach 4 Minuten weiteren Umsetzens wurde mit der Zugabe der zweiten 325,40 g Propylenoxyd begonnen. Die Zugabe erforderte 46 Minuten, wobei die Temperatur im Bereich von 134 bis 163°C und der Druck im Bereich von 1,41 bis 3,52 atü (20 bis 40 psig) lag. Nach vollständiger Umsetzung des Propylenoxyds wurde das Produkt abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

### Herstellung 16

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 3,78 l (1 gallon) gab man 837,3 g des Reaktionsproduktes der Herstellung 8 und 2,1 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Der Reaktor wurde mit Stickstoffgas gespült, das Rühren begonnen und Wärme mit Hilfe eines elektrischen Mantels zugeführt. Bei einer Temperatur von 105°C wurde der Reaktor dreimal mit Stickstoffgas gespült, wobei man den Druck auf 2,81 atü (40 psig) erhöhte und dann wieder auf atmosphärischen Druck abließ. Als die Temperatur 140°C erreicht hatte, wurde mit der Zugabe von 783,6 g Propylenoxyd begonnen. Die Zugabe erforderte 1 Stunde und 7 Minuten, wobei die Temperatur im

109826/1772

Bereich von 140 bis 165°C und der Druck im Bereich von 0,28 bis 2,81 atü (4 bis 40 psig) lag. Die Reaktion wurde 23 Minuten fortgesetzt, und dann wurde mit der Zugabe von 593,4 g Äthylenoxyd begonnen. Diese Zugabe erforderte 20 Minuten, wobei die Temperatur im Bereich von 153 bis 163°C und der Druck im Bereich von 0,56 bis 2,11 atü (8 bis 30 psig) lag. Nach 12 Minuten weiterer Reaktionszeit wurde mit der Zugabe der zweiten 783,6 g Propylenoxyd begonnen. Diese Zugabe erforderte 48 Minuten, wobei die Temperatur im Bereich von 125 bis 161°C und der Druck im Bereich von 0,70 bis 2,81 atü (10 bis 40 psig) lag. Nachdem die Reaktion des Propylenoxyds beendet war, wurde das Produkt abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

#### Herstellung 17

In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 3,78 l gab man 837,3 g des Reaktionsproduktes der Herstellung 11 und 2,1 g pulverisiertes Kaliumhydroxyd. Der Reaktor wurde mit Stickstoffgas gespült, das Rühren wurde begonnen und Wärme zugeführt. Bei einer Temperatur von 110°C wurde das Reaktionsgefäß dreimal mit Stickstoffgas gespült, indem man den Druck auf 2,81 atü (40 psig) erhöhte und dann auf atmosphärischen Druck entspannte. Nachdem die Temperatur 145°C erreicht hatte, wurde mit der Zugabe von 783,6 g Propylenoxyd begonnen. Die Zugabe des Propylenoxyds erforderte 1 Stunde und 10 Minuten, wobei die Temperatur im Bereich von 144 bis 173°C und der Druck im Bereich von 0,84 bis 2,32 atü (12 bis 33 psig) lag. Nach 7 Minuten weiterer Reaktionszeit wurde mit der Zugabe von 593,6 g Äthylenoxyd begonnen. Die Zugabe des Äthylenoxyds erforderte 22 Minuten, wobei die Temperatur im Bereich von 157 bis 162°C und der Druck im Bereich von 0,84 bis 1,97 atü (12 bis 28 psig) lag. Die Reaktion wurde 10 Minuten weitergeführt, und dann wurde mit der Zugabe der zweiten 783,6 g Propylenoxyd begonnen. Die Zugabe der zweiten Menge Propylenoxyd erforderte 1 Stunde und 7 Minuten, wobei die Temperatur im Bereich von 146 bis 158°C und der Druck im Bereich von 0,56 bis 2,43 atü (8 bis 34,5 psig) lag. Nachdem die Umsetzung des Propylenoxyds vollständig war, wurde das Produkt abgekühlt und aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

109826/1772

Typisch chemische und physikalische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Komponente b)

Tabelle II

Oberflächen- aktives Mit- tel (Produkt von)	Molverhältnis Säure:Äthylen- oxyd:Propylen- oxyd	Trübungspunkt 1 % in 5%-iger NaCl-Lösung, °C	Brechungs- index bei 25°C	Ross-Miles Schaumhöhe in mm am An- fang	nach 5 Min.
Herstellung 13	1:20:20	34,5	1,4623	-	-
" 14	1:20:20	34,5	1,4628	-	-
" 15	1:40:40	35,0	1,4607	25	10
" 16	1:40:40	34,5	1,4607	23	10
" 17	1:40:40	35,5	1,4608	30	17

- 17 -

109826/1772

Beispiele

Die Ergebnisse der Überzugbildungs- und Entschäumungs-Tests von Spülmittelformulierungen n, die eine Mischung der erfindungsgemäßen Komponenten a) und b) umfassen:

Tabelle III

Spülmittelformulierung <sup>+)</sup>		Überzugstest		Entschäumungstest		Ross-Miles	
Komp a) von	Komponente b) von	auf Glasplatte		nur Wasser		am Anfang	nach 5 Min.
		Minimum,	um einen für gu-	Was-	ser und		
		Überzug	ten	ser	Schmutz		
		zu bil-	Überzug		Schmutz		
		den(ml)	(ml)		u.oberfl.		
					akt.Mitt.		
Herst. 8	Herst. 15	2,0	3,0	80	70	40	26
" 8	" 16	1,0	2,0	80	70	35	30
" 8	" 17	1,0	2,0	80	70	40	37
" 11	" 15	2,0	3,0	80	70	32	30
" 11	" 16	1,0	2,0	80	70	35	29
" 11	" 17	1,0	2,0	80	70	40	38

- 18 -

<sup>+) Die obigen Formulierungen enthielten 12,5 % Komponente a)  
14,0 % Komponente b)  
73,5 % Wasser</sup>

# **P a t e n t a n s p r ü c h e**

=====

1.) Oberflächenaktive Zusammensetzung zur Verwendung als Spülzusatz in Geschirrspülmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus

- a) einem Kondensationsprodukt von 10 bis 30 Mol Äthylenoxyd mit einer Tallöldestillatfraktion mit einem Säurewert von nicht mehr als 170 und
- b) einem Kondensationsprodukt von 20 bis 40 Mol Äthylenoxyd und 20 bis 40 Mol Propylenoxyd mit einer Tallöldestillatfraktion mit einem Säurewert von nicht mehr als 170

umfaßt, wobei die Oxyäthylen- und Oxypropylengruppen alternierend in der Molekülkette des zuletzt erwähnten Kondensationsprodukts vorhanden sind.

2.) Oberflächenaktive Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponente a) zur Komponente b) in der Mischung im Bereich von 1:1 bis 10:1 liegt.

3.) Oberflächenaktive Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß jede der Komponenten a) und b) aus einer Tallölfraction hergestellt wird, die die folgenden Analysenwerte aufweist:

Säurewert	100 - 170
Verseifungswert	105 - 175
Zusammensetzung	
Harzsäuren, %	0,1 - 1,0
unverseifbares Material, %	16 - 50
Fettsäuren (hauptsächlich C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub> ), %	50 - 84
spezifisches Gewicht 25°/25°C	0,911 - 0,920